



03/020-VAT
(1885 * 32)

ÖSTERREICHISCHES PATENTAMT

A-1200 Wien, Dresdner Straße 87

Kanzleigebühr € 15,00

Schriftengebühr € 65,00

Aktenzeichen **A 392/2003**

Das Österreichische Patentamt bestätigt, dass

**die Firma Solutia Austria GmbH
in A-8402 Werndorf, Bundesstraße 175
(Steiermark),**

am **12. März 2003** eine Patentanmeldung betreffend

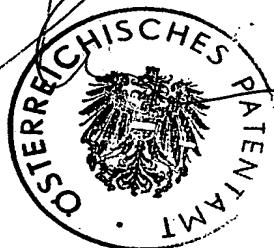
"Wasserverdünnbare Polyesterharze",

überreicht hat und dass die beigeheftete Beschreibung mit der ursprünglichen, zugleich mit dieser Patentanmeldung überreichten Beschreibung übereinstimmt.

Österreichisches Patentamt
Wien, am 19. Dezember 2003

Der Präsident:

i. A.

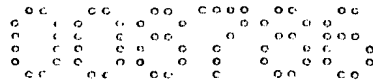


HRNCIR
Fachoberinspektor



THIS PAGE BLANK (USPTO)

A 392/2003



(51) IPC:

Urtext

AT PATENTSCHRIFT

(11) Nr.

(Bei der Anmeldung sind nur die eingerahmten Felder auszufüllen - bitte fett umrandete Felder unbedingt ausfüllen!)

(73)	Patentinhaber: Solutia Austria GmbH Werndorf (AT)
(54)	Titel der Anmeldung: Wasserverdünnbare Polyesterharze
(61)	Zusatz zu Patent Nr.
(66)	Umwandlung von
(62)	gesonderte Anmeldung aus (Teilung):
(30)	Priorität(en):
(72)	Erfinder:

(22) (21) Anmeldetag, Aktenzeichen:

2003 03 12

(60) Abhängigkeit:

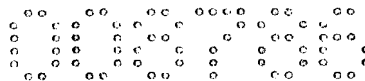
(42) Beginn der Patentdauer:

Längste mögliche Dauer:

(45) Ausgabetag:

(56) Entgegenhaltungen, die für die Beurteilung der Patentierbarkeit in Betracht gezogen wurden:

1/-



Wasserverdünnbare Polyesterharze

- 5 Die Erfindung betrifft wasserverdünnbare Polyesterharze, ein Verfahren zu ihrer Herstellung, und ihre Anwendung.

10 Bindemittel für Lacke können in wasserverdünnbarer Form bereitgestellt werden, indem die disperse Phase von Bindemitteltröpfchen in einer kontinuierlichen Phase von Wasser hinreichend stabilisiert wird. Dies kann erreicht werden durch Zusatz eines Emulgators (externe Emulgierung, fremdemulgierte Harze), oder indem das Bindemittel chemisch so modifiziert wird, daß es ionische oder andere hydrophile Gruppen in ausreichender Menge enthält (interne Emulgierung, selbstemulgierende Harze).

15 Ein bekannter Weg zu wasserverdünnbaren Bindemitteln auf Basis von Polyesterharzen ist die Kondensation von Polyolen, bevorzugt Diolen, mit mehrbasigen, insbesondere zweibasigen, Säuren, wobei ein definierter Überschuß von Säuregruppen im Polyester verbleibt. Das entstandene Polyesterharz kann nach Neutralisation zumindest eines Teils der Säuregruppen in Wasser zu stabilen Dispersionen emulgiert werden. Die mehrbasigen Säuren
20 können insbesondere dreibasige Säuren mit Säuregruppen unterschiedlicher Reaktivität sein, wie zum Beispiel Citronensäure oder Sulfoisophthalsäure. Polyesterharze, die Sulfoisophthalsäure als Baustein enthalten, sind beispielsweise bekannt aus der EP-B 0 649 439.

25 Zur Vernetzung von Bindemitteln, die derartige Polyesterharze enthalten, werden Vernetzungsmittel eingesetzt, die mit Hydroxylgruppen der Bindemittel reagieren. Geeignete Vernetzungsmittel sind mehrfunktionelle Isocyanate, die in unblockierter Form bereits bei Raumtemperatur reaktiv sind, oder in blockierter Form, die erst bei erhöhter Temperatur über 80 °C, bevorzugt über 100 °C reaktiv sind, oder verätherte oder unverätherte
30 Aminoplastharze. Genügend hochmolekulare Polyester sind auch physikalisch trocknend, d. h. nach Verdampfen des Dispergiermittels koaleszieren die Bindemitteltröpfchen und bilden einen Film.

Aus der EP-B 0 649 439 sind wäßrige Dispersionen von linearen Polyestern und Vinylharzen
35 bekannt, die Massenanteile von 5 bis 40 % des Polyesters und 95 bis 60 % eines Vinylpolymeren, das einen Massenanteil von mindestens 20 % an wiederholenden Einheiten abgeleitet von Styrol oder einem Styrolderivat enthält, umfassen. Diese Dispersionen sind in Hinsicht auf die folgenden Anwendungseigenschaften noch verbesserungsfähig: eine raschere (physikalische) Trocknung insbesondere bei hoch pigmentierten Lacken (Fassadenlacke,

Straßenmarkierungsfarben) ist wünschenswert; die Vernetzung mit Aminoplastharzen (Melaminharzen) erfordert relativ hohe Temperaturen; in Klarlacken kommt es zur Bildung von Kochern bereits in niedrigen Schichtstärken und auch zur Bildung von Runzeln im getrockneten Lackfilm; die Beständigkeit gegen Lösungsmittel und wäßrige Lösungen ist
5 verbesserungsbedürftig.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß sich wäßrige Dispersionen von Polyesterharzen mit besonders hohem Festkörper-Massenanteil herstellen lassen, wenn Sulfoisophthalsäure oder andere in einen Polyester einkondensierbare Bausteine,
10 insbesondere Dicarbonsäuren, die zusätzlich eine Sulfonsäuregruppe enthalten, in Polyesterharze eingebaut werden, die zusätzlich Bausteine mit polymerisierbaren Doppelbindungen enthalten. Weiter wurde gefunden, daß derartige Polyesterharze mit olefinisch ungesättigten Monomeren gepfropft werden können zu wasserverdünnbaren Hybridsystemen mit besonders hohem Festkörper-Massenanteil. Diese Polyesterharze und
15 die aus ihnen gewonnenen Hybridsysteme zeigen in den oben angeführten Eigenschaften erhebliche Verbesserungen.

Die Erfindung betrifft daher wasserverdünnbare Polyesterharze **ABCD** mit einem Massenanteil von 1 bis 10 % an Einheiten, die sich von ungesättigten einkondensierten Bausteinen, bevorzugt ungesättigten Carbonsäuren, insbesondere ungesättigten Fettsäuren,
20 ableiten, einem Gehalt an olefinischen Doppelbindungen von 10 bis 2000 mmol/kg, bevorzugt 20 bis 1500 mmol/kg, und besonders bevorzugt 30 bis 1200 mmol/kg, und einem Gehalt an Sulfonsäuregruppen von 20 bis 300 mmol/kg, bevorzugt 30 bis 200 mmol/kg, besonders bevorzugt 40 bis 170 mmol/kg.

Weiter betrifft die Erfindung wasserverdünnbare modifizierte Polyesterharze **ABCDE** mit einem Massenanteil von 1 bis 10 % an Einheiten, die sich von ungesättigten einkondensierten Bausteinen ableiten, einem Massenanteil von durch Polymerisation von olefinisch ungesättigten Monomeren **E** in Gegenwart des Polyesters **ABCD** erzeugten Vinylpolymer
30 von 20 bis 80 %, bevorzugt 25 bis 60 %, und besonders bevorzugt 30 bis 50 % und einem Gehalt an Sulfonsäuregruppen von 4 bis 240 mmol/kg.

Die Polyesterharze **ABCD** sind herstellbar durch Polykondensation von hydroxyfunktionellen Verbindungen **A** mit im Mittel mindestens 2 Hydroxylgruppen pro Molekül, Säuren **B** mit im Mittel mindestens zwei Säuregruppen pro Molekül, einem
35 Massenanteil von 0,5 bis 20 %, bevorzugt 1 bis 15 %, und insbesondere 1,5 bis 10 % einer Verbindung **D**, die neben mindestens einer unter Kondensationsbedingungen in einen Polyester einzubauenden funktionellen Gruppe ausgewählt aus Hydroxylgruppen, Carboxylgruppen und Aminogruppen zusätzlich mindestens eine Sulfonsäuregruppe im

Molekül enthält, und ungesättigten Verbindungen **C** mit mindestens einer, bevorzugt zwei unter Kondensationsbedingungen mit hydroxyfunktionellen oder säurefunktionellen Verbindungen reaktiven Gruppen ausgewählt aus Hydroxylgruppen, Aminogruppen, Carbonsäuregruppen, Sulfonsäuregruppen und Phosphonsäuregruppen, insbesondere Mono-,
 5 Di- oder Polycarbonsäuren **C1** mit 10 bis 30 Kohlenstoffatomen im Fall von ungesättigten Monocarbonsäuren, oder 4 bzw. 7 bis 30 Kohlenstoffatomen im Fall von ungesättigten Dicarbonsäuren bzw. Polycarbonsäuren.

Die hydroxyfunktionellen Verbindungen **A** sind bevorzugt Äthylenglykol, 1,2- und 1,3-
 10 Propylenglykol, 1,4-Butandiol, Neopentylglykol, 1,6-Hexandiol, 1,2- und 1,4-Dihydroxycyclohexan, 3,4-Diäthyl-3,4-hexandiol und 1,4-Bis(hydroxymethyl)cyclohexan, die jeweils einzeln oder im Gemisch eingesetzt werden. Besonders bevorzugt werden Glykol, Neopentylglykol und 1,2-Propylenglykol. Es können auch in Massenanteilen von bis zu 10 % mehrwertige Alkohole wie Glycerin, Erythrit, Pentaerythrit, Trimethylolpropan und Sorbit
 15 eingesetzt werden. Weiter kann ein Teil der hydroxyfunktionellen Verbindungen durch Epoxidverbindungen ersetzt werden, die unter Ringöffnung mit den Säuren unter Bildung von Hydroxyestern reagieren.

Die Säuren **B** sind bevorzugt zweibasige Carbonsäuren wie Adipinsäure, Bernsteinsäure,
 20 Sebacinsäure, Cyclohexandicarbonsäure, Phthalsäure, Isophthalsäure und Terephthalsäure, Sulfonyldibenzoessäure, Diphenylätherdicarbonsäure und die isomeren Naphthalindicarbonsäuren, sowie dimere Fettsäuren, die durch katalysierte Dimerisierung ungesättigter Fettsäuren (z.B. Tallöl-Fettsäure) als Gemisch aus acyclischen und cyclischen Dicarbonsäuren gewonnen werden. Es lassen sich auch drei- oder mehrbasige Säuren in einem
 25 Massenanteil von bis zu 10 % einsetzen, dafür werden beispielsweise Trimellithsäure, Trimesinsäure, Cyclohexantricarbonsäure, Benzophenontetracarbonsäure und Pyromellithsäure bevorzugt. Besonders bevorzugt werden Adipinsäure und die isomeren Phthalsäuren, jeweils einzeln oder im Gemisch. Geeignete Sulfonsäuregruppen-haltige Verbindungen **D** sind bevorzugt Säuren wie insbesondere Sulfoisophthalsäure sowie Sulfonylbernsteinsäure,
 30 4-Amino-3-hydroxynaphthalinsulfonsäure, N,N-Bis(hydroxyäthyl)-2-aminoäthansulfonsäure, Naphthol-3,6-disulfonsäure, 4-Amino-5-hydroxynaphthalinsulfonsäure und 6,7-Dihydroxynaphthalin-2-sulfonsäure.

Die ungesättigten Verbindungen **C** sind bevorzugt Fettsäuren **C1** wie Ölsäure, Linolsäure,
 35 Linolensäure, Ricinolsäure, Elaidinsäure, Arachidonsäure, Erucasäure und Eleostearinsäure oder deren Gemische, andere ungesättigte Säuren wie Maleinsäure, Fumarsäure, Acrylsäure, Methacrylsäure und Tetrahydrophthalsäure, oder hydroxyfunktionelle Verbindungen wie Allylalkohol.

Weiter können auch monofunktionelle Hydroxyverbindungen **A'** und/oder monofunktionelle Säuren **B'** in solchen Stoffmengenanteilen bei der Polykondensation vorhanden sein, daß das Verhältnis der Stoffmenge von monofunktionellen zu difunktionellen oder höherfunktionellen Verbindungen maximal 0,03 mol/mol beträgt.

5

Es könne anstelle der Hydroxyverbindungen **A** und der Säureverbindungen **B** auch Hydroxysäuren eingesetzt werden, wie beispielsweise Hydroxybenzoesäure, 2-Hydroxy-6-naphthoesäure und ähnliche, sowie auch aliphatische Hydroxysäuren oder von diesen abgeleitete Lactone, wie Milchsäure, gamma-Hydroxybuttersäure, delta-Hydroxyvaleriansäure und epsilon-Hydroxycapronsäure.

10

Die Monomere **E**, die bevorzugt in Mischung von mindestens zwei verschiedenen Monomeren in Gegenwart der Polyesterharze **ABCD** in wäßriger Emulsion polymerisiert werden, sind ausgewählt aus ungesättigten Estern **E1**, Hydroxylgruppen-haltigen ungesättigten Estern **E2**, ungesättigten Säuren **E3**, sowie olefinisch ungesättigten Monomeren **E4**, die keine der genannten funktionellen Gruppen enthalten, und die ausgewählt sind aus der Gruppe der olefinisch ungesättigten Aromaten wie Styrol, Vinyltoluol, alpha-Methylstyrol; Vinylhalogeniden wie Vinylchlorid, Vinylidenchlorid; der ungesättigten Nitrile wie Acrylnitril, Methacrylnitril; Vinyläthern wie Methylvinyläther; ungesättigten Amiden wie Acrylamid, Methacrylamid; und der ungesättigten Ketone wie Methylvinylketon und Diaceton(meth)acrylamid.

15

20

Werden ungesättigte Ketone als Monomere **E4** mitverwendet, so lassen sich aus den Harzen **ABCDE** auch selbstvernetzenden Bindemittel formulieren, indem zu einer diese enthaltenden wäßrigen Dispersion Diamine oder bevorzugt Dihydrazine oder Dihydrazide zugesetzt werden, wobei diese als Vernetzer durch die Ausbildung von Schiff'schen Basen oder Hydrazonen reagieren. Besonders bevorzugt sind Dihydrazide von aliphatischen Dicarbonsäuren wie zum Beispiel Adipinsäuredihydrazid.

25

Werden als Monomere **E4** zumindest teilweise Diolefine eingesetzt, wie z. B. Divinylbenzol, so werden bereits während des Polymerisationsschritts Vernetzungen zwischen mindestens zwei der Polyester-moleküle gebildet. Je nach der Menge der eingesetzten Diolefine erhält man bei der Polymerisation vernetzte Mikrogele oder nur schwach vernetzte Systeme.

30

Die erfindungsgemäßen Polyesterharze lassen sich besonders zur Formulierung von Lacken für die Lackierung von Kunststoffen und anderen temperaturempfindlichen Substraten wie Papier, Karton und Textilien anwenden. Auch zur Formulierung von Straßenmarkierungsfarben sind sie geeignet. Neben den bereits oben erwähnten vorteilhaften Eigenschaften der raschen (physikalischen) Trocknung insbesondere bei hoch pigmentierten

35

Lacken (Fassadenlacke, Straßenmarkierungsfarben), einer hohen Vernetzungsgeschwindigkeit bzw. erniedrigten Vernetzungstemperatur mit Aminoplastharzen (Melaminharzen), der Freiheit von Kochern in dickeren Schichten (Klarlacken) bis ca. 100 µm, der Freiheit von Runzeln im getrockneten Lackfilm und der verbesserten Beständigkeit gegen Lösungsmittel und wäßrige Lösungen ist noch die Unempfindlichkeit gegenüber Verfärbung beim Kontakt mit farbstoffhaltigen Pasten (beispielsweise Schuhcreme, sogenannter "yellow dye test", insbesondere in Fußbodenbeschichtungen) anzuführen.

Die Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele erläutert, ohne sie in ihrem Umfang zu beschränken.

Die früher so bezeichnete "Grenzviskositätszahl", nach DIN 1342, Teil 2.4, "Staudinger-Index" J_g genannt, ist der Grenzwert der Staudinger-Funktion J_v bei abnehmender Konzentration und Schubspannung, wobei J_v die auf die Massenkonzentration $\beta_B = m_B / V$ des gelösten Stoffes B (mit der Masse m_B des Stoffes im Volumen V der Lösung) bezogene relative Viskositätsänderung ist, also $J_v = (\eta_r - 1) / \beta_B$. Dabei bedeutet $\eta_r - 1$ die relative Viskositätsänderung, gemäß $\eta_r - 1 = (\eta - \eta_s) / \eta_s$. Die relative Viskosität η_r ist der Quotient aus der Viskosität η der untersuchten Lösung und der Viskosität η_s des reinen Lösungsmittels. (Die physikalische Bedeutung des Staudinger-Index ist die eines spezifischen hydrodynamischen Volumens des solvatisierten Polymerknäuels bei unendlicher Verdünnung und im Ruhezustand.) Die üblicherweise für J verwendete Einheit ist "cm³/g"; früher häufig "dl/g".

Beispiele

Polyesterharze

Beispiel

208 g Neopentylglykol, 186 g Äthylenglykol, 22 g Sulfoisophthalsäure, 1 g Dibutylzinnoxid, 0,7 g Triphenylphosphit und 222 g Phthalsäureanhydrid wurden in einen Reaktor gefüllt und auf 180 °C geheizt. Die Temperatur wurde unter Rühren solange konstant gelassen, bis eine klare Schmelze entstanden war. Danach wurden 222 g Phthalsäureanhydrid und 49 g Maleinsäureanhydrid zugefügt, die Mischung wurde innerhalb von 2 Stunden auf 205 °C aufgeheizt. Durch Zugabe von 35 g Xylol wurde das Reaktionswasser azeotrop abdestilliert, das vom Wasser getrennte Xylol wurde im Kreis geführt. Es wurde solange bei dieser Temperatur unter Wasserabtrennung reagiert, bis die Säurezahl des Reaktionsgemischs auf weniger als 5 mg/g gefallen war (ca. 5 Stunden). Nach Zugabe von 75 g Isophthalsäure wurde weiter unter Abtrennung des Reaktionswassers bis zu einem Staudinger-Index von ca.

14 cm³/g (gemessen in Chloroform als Lösungsmittel bei 23 °C) verestert. Anschließend wurden 45 g Isononansäure zugegeben und bis zu einem Staudinger-Index von ca. 20 cm³/g weiter verestert. Dann wurde das Xylol durch Destillation unter vermindertem Druck entfernt. Die Reaktionsmischung wurde weiter bei 200 °C gehalten, bis ein Staudinger-Index von ca. 24 cm³/g erreicht war. Danach wurde der Reaktor abgekühlt und der Inhalt mit einer Mischung von 20 g Methoxypropoxypropanol, 100 g Methoxypropanol und 100 g Butylglykol angelöst. Die erhaltene Lösung wurde in 700 g destilliertem Wasser emulgiert.

An der Dispersion wurden die folgenden Werte bestimmt:

Festkörper-Massenanteil*:	50 %,
pH-Wert:	3,1
dynamische Viskosität +:	3046 mPa·s
Säurezahl:	15,7 mg/g

* gemessen als nichtflüchtiger Anteil bei Trocknung bei 120 °C während fünf Minuten
+ gemessen an einer 50 % igen Lösung in Chloroform bei 10 s⁻¹ und 23 °C

Beispiel 2

208 g Neopentylglykol, 186 g Äthylenglykol, 22 g Sulfoisophthalsäure, 1 g Dibutylzinnoxid, 0,7 g Triphenylphosphit und 222 g Phthalsäureanhydrid wurden in einen Reaktor gefüllt und auf 180 °C geheizt. Die Temperatur wurde unter Rühren solange konstant gelassen, bis eine klare Schmelze entstanden war. Danach wurden 222 g Phthalsäureanhydrid und 49 g Maleinsäureanhydrid zugefügt, die Mischung wurde innerhalb von 2 Stunden auf 205 °C aufgeheizt. Durch Zugabe von 35 g Xylol wurde das Reaktionswasser azeotrop abdestilliert, das vom Wasser getrennte Xylol wurde im Kreis geführt. Es wurde solange bei dieser Temperatur unter Wasserabtrennung reagiert, bis die Säurezahl des Reaktionsgemischs auf weniger als 5 mg/g gefallen war (ca. 5 Stunden). Nach Zugabe von 75 g Isophthalsäure wurde weiter unter Abtrennung des Reaktionswassers bis zu einem Staudinger-Index von ca. 20 cm³/g (gemessen in Chloroform als Lösungsmittel bei 23 °C) verestert. Dann wurde das Xylol durch Destillation unter vermindertem Druck entfernt. Die Reaktionsmischung wurde weiter bei 200 °C gehalten, bis ein Staudinger-Index von ca. 24 cm³/g erreicht war (ca. 10 Stunden). Anschließend wurde die Temperatur auf 180 °C gesenkt und es wurden 45 g @Cardura E10 (Glycidylester der @Versatic-10-Säure, Deutsche Shell Chemie GmbH) zugegeben. Die Temperatur wurde noch 90 Minuten gehalten, dann wurde der Reaktor abgekühlt und der Inhalt mit einer Mischung von 20 g Methoxypropoxypropanol, 100 g Methoxypropanol und 100 g Butylglykol angelöst. Die erhaltene Lösung wurde in 700 g destilliertem Wasser emulgiert.

An der Dispersion wurden die folgenden Werte bestimmt:

Festkörper-Massenanteil:	50 %,
pH-Wert:	3,3
dynamische Viskosität:	1417 mPa·s
Säurezahl:	5,5 mg/g

(Meßbedingungen wie oben)

Beispiel 3

150 g des Monoesters von Juvandolfettsäure mit Trimethylolpropan, 300 g Neopentylglykol, 160 g Äthylenglykol, 22 g Sulfoisophthalsäure, 1 g Dibutylzinnoxid, 0,7 g Triphenylphosphit, 250 g Isophthalsäure und 230 g Terephthalsäure wurden in einen Reaktor gefüllt und auf 180 °C geheizt. Die Temperatur wurde dann unter Rühren während 5 Stunden auf 230 °C erhöht und 2 Stunden bei dieser Temperatur belassen. Unter vermindertem Druck (ca. 20 hPa) wurden die überschüssigen Mengen an Glykolen und Wasser abdestilliert. Danach wurden 70 g Isophthalsäure zugegeben, es wurde weiter nach Zusatz von 42 g Xylol unter azeotroper Abtrennung des Reaktionswassers bei ca. 225 °C bis zu einem Staudinger-Index von ca. 14,5 cm³/g (gemessen in Chloroform als Lösungsmittel bei 23 °C) verestert. Dann wurde das Xylol durch Destillation unter vermindertem Druck entfernt. Die Reaktionsmischung wurde weiter bei 225 °C gehalten, bis ein Staudinger-Index von ca. 17 cm³/g erreicht war (ca. 8 Stunden). Danach wurde der Reaktor abgekühlt und der Inhalt mit einer Mischung von 20 g Methoxypropoxypropanol, 108 g Methoxypropanol und 108 g Butylglykol angelöst. Die erhaltene Lösung wurde in 870 g destilliertem Wasser emulgiert.

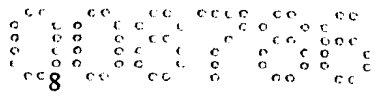
An der Dispersion wurden die folgenden Werte bestimmt:

Festkörper-Massenanteil:	46 %,
pH-Wert:	3,1
dynamische Viskosität:	1320 mPa·s
Säurezahl:	6,7 mg/g

(Meßbedingungen wie oben)

Beispiel 4

75 g des Monoesters von Juvandolfettsäure mit Trimethylolpropan, 310 g Neopentylglykol, 165 g Äthylenglykol, 20 g Sulfoisophthalsäure, 1 g Dibutylzinnoxid, 0,7 g Triphenylphosphit, 270 g Isophthalsäure und 230 g Terephthalsäure wurden in einen Reaktor



gefüllt und auf 180 °C geheizt. Die Temperatur wurde dann unter Rühren während 5 Stunden auf 230 °C erhöht und 2 Stunden bei dieser Temperatur belassen. Unter vermindertem Druck (ca. 20 hPa) wurden die überschüssigen Mengen an Glykolen und Wasser abdestilliert. Danach wurden 70 g Isophthalsäure zugegeben, es wurde weiter nach Zusatz von 42 g Xylol unter azeotroper Abtrennung des Reaktionswassers bei ca. 225 °C bis zu einem Staudinger-Index von ca. 14,5 cm³/g (gemessen in Chloroform als Lösungsmittel bei 23 °C) verestert. Dann wurde das Xylol durch Destillation unter vermindertem Druck entfernt. Die Reaktionsmischung wurde weiter bei 225 °C gehalten, bis ein Staudinger-Index von ca. 17 cm³/g erreicht war (ca. 8 Stunden). Danach wurde der Reaktor abgekühlt und der Inhalt mit einer Mischung von 20 g Methoxypropoxypropanol, 103 g Methoxypropanol und 103 g Butylglykol angelöst. Die erhaltene Lösung wurde in 930 g destilliertem Wasser emulgiert.

An der Dispersion wurden die folgenden Werte bestimmt:

Festkörper-Massenanteil:	44 %,
pH-Wert:	3,1
dynamische Viskosität:	1380 mPa·s
Säurezahl:	8,2 mg/g
gewichtsmittlere molare Masse M _w #:	10300 g/mol

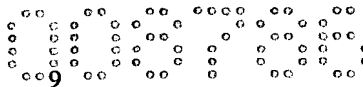
#: Gelpermeationschromatographie, (Polystyrol-Eichung)
ansonsten Meßbedingungen wie oben

Hybride von Polyesterharzen und Polymerisaten

Beispiel 5

226 g der Dispersion des Polyesters aus Beispiel 4 wurden mit 42 g destilliertem Wasser verdünnt und auf 75 °C geheizt. In diese Dispersion wurde unter gutem Rühren gleichmäßig innerhalb von 4 Stunden eine Mischung von 80 g Styrol, 10 g Hydroxyäthylmethacrylat, 10 g Butylacrylat und 0,06 g tert.-Butylhydroperoxid, und getrennt davon eine Mischung von 1,5 g einer Lösung von Ascorbinsäure in Wasser (10 g Ascorbinsäure in 100 g der Lösung) und 30 g destilliertem Wasser eindosiert. Die Polymerisationsreaktion wurde nach beendeter Zugabe noch 2 Stunden weiter geführt, anschließend wurden weitere 0,3 g tert.-Butylhydroperoxid und getrennt davon 0,8 g der genannten Lösung von Ascorbinsäure in Wasser zugesetzt. Die Polymerisation wurde solange fortgesetzt, bis der berechnete Festkörper-Massenanteil erreicht war (ca. zwei Stunden). Danach wurde die Dispersion abgekühlt und durch Plattenfilter mit einer Durchlaßgrenze von 5 µm filtriert.

An der Dispersion wurden die folgenden Werte bestimmt:



Festkörper-Massenanteil:	50 %,
pH-Wert:	3,2
dynamische Viskosität:	1170 mPa·s
gewichtsmittlere molare Masse M_w :	158 900 g/mol

5

Meßbedingungen wie oben

Beispiel 6

10 178 g der Dispersion des Polyesters aus Beispiel 3 wurden mit 20 g destilliertem Wasser
verdünnt und auf 75 °C geheizt. In diese Dispersion wurde unter gutem Rühren gleichmäßig
innerhalb von 4 Stunden eine Mischung von 50 g Styrol, 30 g Methylmethacrylat, 10 g
Hydroxyäthylmethacrylat, 10 g Butylacrylat und 1,0 g tert.-Butylhydroperoxid, und getrennt
davon eine Mischung von 2,5 g einer Lösung von Ascorbinsäure in Wasser (10 g
15 Ascorbinsäure in 100 g der Lösung) mit 30 g destilliertem Wasser eindosiert. Die
Polymerisationsreaktion wurde nach beendeter Zugabe noch 2 Stunden weiter geführt,
anschließend wurden weitere 0,3 g tert.-Butylhydroperoxid und getrennt davon 1,25 g der
genannten Lösung von Ascorbinsäure in Wasser zugesetzt. Die Polymerisation wurde solange
fortgesetzt, bis der gewünschte Festkörper-Massenanteil erreicht war. Danach wurde die
20 Dispersion abgekühlt und durch Plattenfilter mit einer Durchlaßgrenze von 5 µm filtriert.

An der Dispersion wurden die folgenden Werte bestimmt:

Festkörper-Massenanteil:	55 %,
pH-Wert:	3,4
dynamische Viskosität:	920 mPa·s
gewichtsmittlere molare Masse M_w :	147 000 g/mol

25

Meßbedingungen wie oben

30 Beispiel 7

400 g der Dispersion des Polyesters aus Beispiel 1 wurden mit 85 g destilliertem Wasser
verdünnt, darin wurde eine Mischung von 85 g Styrol und 15 g 2-Äthylhexylacrylat
emulgiert. Nach Heizen auf 75 °C wurde unter gutem Rühren gleichmäßig innerhalb von
35 einer Stunde 0,8 g tert.-Butylhydroperoxid, 1,2 g einer Lösung von Ascorbinsäure in Wasser
(10 g Ascorbinsäure in 100 g der Lösung) und 4 g destilliertes Wasser zugegeben. Innerhalb
von einer weiteren Stunde wurden 0,6 g tert.-Butylhydroperoxid, 0,9 g der Lösung von
Ascorbinsäure in Wasser und 4 g destilliertes Wasser zugefügt, nach einer weiteren Stunde
wurde abermals 0,4 g tert.-Butylhydroperoxid, 0,9 g der Ascorbinsäurelösung und 4 g

destilliertes Wasser zugegeben. Die Mischung wurde unter Rühren eine weitere Stunde bei dieser Temperatur gehalten, danach wurde erneut 0,4 g tert.-Butylhydroperoxid und 1,6 g der Ascorbinsäurelösung zugegeben. Die Polymerisation wurde bis zum Erreichen des gewünschten Festkörper-Massenanteils fortgeführt. Danach wurde die Dispersion abgekühlt und durch Plattenfilter mit einer Durchlaßgrenze von 5 µm filtriert.

An der Dispersion wurden die folgenden Werte bestimmt:

Festkörper-Massenanteil:	50 %,
pH-Wert:	3,4
dynamische Viskosität:	220 mPa·s

Beispiel 8

400 g der Dispersion des Polyesters aus Beispiel 2 wurden mit 85 g destilliertem Wasser verdünnt, darin wurde eine Mischung von 70 g Styrol und 30 g 2-Äthylhexylacrylat emulgiert. Nach Heizen auf 75 °C wurde unter gutem Rühren gleichmäßig innerhalb von einer Stunde 0,8 g tert.-Butylhydroperoxid, 1,2 g einer Lösung von Ascorbinsäure in Wasser (10 g Ascorbinsäure in 100 g der Lösung) und 2 g destilliertes Wasser zugegeben. Innerhalb von einer weiteren Stunde wurden 0,6 g tert.-Butylhydroperoxid, 0,9 g der Lösung von Ascorbinsäure in Wasser und 2 g destilliertes Wasser zugefügt, nach einer weiteren Stunde wurde abermals 0,4 g tert.-Butylhydroperoxid, 0,6 g der Ascorbinsäurelösung und 2 g destilliertes Wasser zugegeben. Die Mischung wurde unter Rühren eine weitere Stunde bei dieser Temperatur gehalten, danach wurde erneut 0,4 g tert.-Butylhydroperoxid und 1,6 g der Ascorbinsäurelösung zugegeben. Die Polymerisation wurde bis zum Erreichen des gewünschten Festkörper-Massenanteils fortgeführt. Danach wurde die Dispersion abgekühlt und durch Plattenfilter mit einer Durchlaßgrenze von 5 µm filtriert.

An der Dispersion wurden die folgenden Werte bestimmt:

Festkörper-Massenanteil :	50 %,
pH-Wert:	3,2
dynamische Viskosität:	195 mPa·s

Patentansprüche

1. Wasserverdünnbare Polyesterharze **ABCD** mit einem Massenanteil von 1 bis 10 % an Einheiten, die sich von ungesättigten einkondensierten Bausteinen ableiten, einem Gehalt an olefinischen Doppelbindungen von 10 bis 2000 mmol/kg und einem Gehalt an Sulfonsäuregruppen von 20 bis 300 mmol/kg.
2. Wasserverdünnbare modifizierte Polyesterharze **ABCDE**, erhältlich durch Polymerisation von olefinisch ungesättigten Monomeren **E** in Gegenwart des Polyesters **ABCD** von Anspruch 1 mit einem Massenanteil von erzeugtem Vinylpolymer von 20 bis 80 % in dem modifizierten Polyester, und einem Gehalt an Sulfonsäuregruppen von 4 bis 240 mmol/kg.
3. Wasserverdünnbare Polyesterharze nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie Bausteine abgeleitet von hydroxyfunktionellen Verbindungen **A** mit im Mittel mindestens 2 Hydroxylgruppen pro Molekül und 2 bis 20 Kohlenstoffatomen enthalten.
4. Wasserverdünnbare Polyesterharze nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie Bausteine abgeleitet von Säuren **B** mit im Mittel mindestens zwei Säuregruppen pro Molekül und 2 bis 40 Kohlenstoffatomen enthalten.
5. Wasserverdünnbare Polyesterharze nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie einen Massenanteil von 0,5 bis 20 % enthalten von Bausteinen abgeleitet von einer Verbindung **D**, die neben mindestens einer unter Kondensationsbedingungen in einen Polyester einzubauenden funktionellen Gruppe ausgewählt aus Hydroxylgruppen, Carboxylgruppen und Aminogruppen zusätzlich mindestens eine Sulfonsäuregruppe im Molekül enthält.
6. Wasserverdünnbare Polyesterharze nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie Bausteine enthalten abgeleitet von olefinisch ungesättigten Verbindungen **C** mit mindestens einer unter Kondensationsbedingungen mit hydroxyfunktionellen oder säurefunktionellen Verbindungen reaktiven Gruppe ausgewählt aus Hydroxylgruppen, Aminogruppen, Carbonsäuregruppen, Sulfonsäuregruppen und Phosphonsäuregruppen und mindestens einer polymerisierbaren olefinischen Doppelbindung.
7. Wasserverdünnbare modifizierte Polyesterharze **ABCDE** nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie Bausteine enthalten von olefinisch ungesättigten Monomeren **E**.

8. Verfahren zur Herstellung von wasserverdünnbaren modifizierten Polyesterharzen **ABCDE** nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß olefinisch ungesättigte Monomere **E** in Gegenwart von Polyesterharzen **ABCD** nach Anspruch 1 polymerisiert werden.

5 9. Beschichtungsmittel enthaltend ein Polyesterharz nach Anspruch 1 oder 2.

10. Ein-Komponenten-Beschichtungsmittel enthaltend ein Polyesterharz nach Anspruch 1 oder 2 und ein Aminoplastharz.

- 5 Wasserverdünnbare Polyesterharze **ABCD** mit einem Massenanteil von 1 bis 10 % an
Einheiten, die sich von ungesättigten einkondensierten Bausteinen ableiten, einem Gehalt an
olefinischen Doppelbindungen von 10 bis 2000 mmol/kg und einem Gehalt an
Sulfonsäuregruppen von 20 bis 300 mmol/kg, die gegebenenfalls durch Copolymerisation
von olefinisch ungesättigten Monomeren in Gegenwart des Polyesterharzes modifiziert sind,
10 ein Verfahren zu deren Herstellung und ihre Verwendung insbesondere in Ein-Komponenten-
Beschichtungsmitteln in Kombination mit Aminoplasthärtern